

Rec'd PCT/PTO 15 FEB 2005

PCT/JP03/11089

10/524751

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

29.08.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月30日

出願番号
Application Number: 特願2002-252835
[ST. 10/C]: [JP2002-252835]

REC'D 17 OCT 2003

WIPO

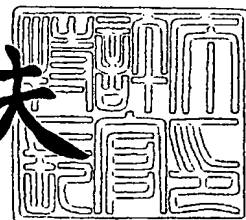
出願人
Applicant(s): 日本化薬株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 NKNB339

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B60R021/26

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3 9 0 3 - 3 9

 【氏名】 児玉 了意

【発明者】

 【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3 9 0 3 - 3 9

 【氏名】 栗田 和昌

【特許出願人】

 【識別番号】 000004086

 【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

 【代表者】 中村 輝夫

 【電話番号】 03-3237-5234

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 010319

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 自動発火機能を有する小型ガス発生器

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ガス発生剤と、該ガス発生剤を充填するカップ体と、スクイブと一体となり該スクイブを該カップ体内に封じ固定するホルダとを備えるガス発生器あって、該カップ体内面に自動発火剤層を有するガス発生器。

【請求項 2】 自動発火剤層の重量が少なくとも 3 mg である請求項 1 に記載のガス発生器。

【請求項 3】 自動発火剤層が自動発火剤含有溶液をカップ体内面に付着させた後乾燥することにより形成される層である請求項 1 または 2 に記載のガス発生器。

【請求項 4】 ガス発生剤の燃焼室内面に自動発火剤層を有し、自動発火剤層の重量が少なくとも 4 mg であるガス発生器。

【請求項 5】 自動発火剤層がガス発生剤に接している請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

【請求項 6】 自動発火剤の発火温度が 150℃以上でガス発生剤の発火温度未満である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

【請求項 7】 自動発火剤の発火温度が 150～250℃である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載のガス発生器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ガス発生器に関し、特にシートベルトプリテンショナー等の自動車用安全部材の作動用として好適な自動発火性を持つ小型ガス発生器に関する。

【0002】

【従来の技術】

自動車の衝突時に生じる衝撃から乗員を保護するための安全装置の 1 つとして、シートベルトプリテンショナーが知られている。このシートベルトプリテンショナーは、ガス発生器を備え、衝突時にガス発生器から発生する高温、高圧ガスにて作動し、シートベルトを若干巻き上げて乗員を保護するものである。このシー

トベルトプリテンショナーに使用されるガス発生器の用途は最近拡大してきており、例えば座席の前端を衝突時に瞬時に若干はねあげて乗員の前方への移動を抑制し、被害を低減する装置や歩行者との衝突時にボンネット部を瞬時に若干はねあげてボンネットとエンジン部の隙間をつくり歩行者の受ける衝撃を低減する装置等の作動用として普及しだしている。

【0003】

これらの用途で使用するガス発生器は、ガス発生剤を充填するカップ体と該ガス発生剤を点火するスクイブと該スクイブを該カップ体内に封じ固定するホルダとを備えており、マイクロガスジェネレータとも呼ばれる。このマイクロガスジェネレータは、インフレータよりも小型で、ガス冷却及び固形物除去用フィルタを配置していない。このため、ガス発生剤としては、ガス発生量が多く排ガスがクリーンなものが使用されている。このようなガス発生剤は発火温度も300℃以上と高いものである（米国特許第6,136,114号公報参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

このマイクロガスジェネレータを使用した自動車用安全装置が、車両火災等によって高温に曝されると、該安全装置の脆弱化とマイクロガスジェネレータの作動等により破壊されるといった事態を引き起こすことが予想される。そこで、自動発火剤は少量で且つ排ガスのクリーンさ或いはガス発生剤の燃焼特性を損なうことなく、熱による脆弱化の前に作動する自動発火性機能を有したマイクロガスジェネレータの開発が望まれている。

【0005】

ところで、ガス発生装置として代表的なエアバック用インフレータについては、車両火災等による高温対策として、ハウジングの破裂を防止するため、ハウジングの板厚を厚くしてハウジングの強度を高める他、比較的低い温度で自然発火する薬剤（以下「自動発火剤」という）をハウジングの適所に装填し、ハウジングが燃焼ガスの高圧に耐えられる温度状態にある間にガス発生剤を燃焼させてしまうようにしたもの（特開2001-225711号等公報参照）、自動発火剤をフィルム状に形成して前記ハウジングの内面と前記ガス発生剤との双方に接する

ように配設したもの（特開平 9-328052 号公報参照）等が知られている。

【0006】

しかし、これらの方法では、使用する自動発火剤の使用量が多くなるために、ガス発生剤の燃焼特性が変化し、本来持っている燃焼特性が損なわれてしまう恐れや燃焼ガス中に含まれる有毒な CO や NO_x の発生によりクリーンさを損なう恐れがあり、またガス発生器の内部に何等かの構造物を取り付けるため、構造が複雑化し、コストアップの要因となるという欠点がある。特にシートベルトプリテンショナー等に使用される小型ガス発生器は、ガス発生剤の量がエアバック用インフレーターに比べて少ないために自動発火性機能を発現させるための自動発火剤量の割合が相対的に多くなり、そのために燃焼特性に影響してしまう可能性がある。

本発明は、このような欠点の改善を目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、ガス発生剤の燃焼室内面に自動発火剤層を設けることにより、自動発火性剤の使用量を減らしても確実に自動発火するガス発生器が得られことを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0008】

すなわち、本発明は、

- (1) ガス発生剤と、該ガス発生剤を充填するカップ体と、スクイブと一体となり該スクイブを該カップ体内に封じ固定するホルダとを備えるガス発生器あって、該カップ体の内面に自動発火剤層を有するガス発生器、
- (2) 自動発火剤の重量が少なくとも 3 mg である (1) に記載のガス発生器、
- (3) 自動発火剤層が自動発火剤含有溶液をカップ体内面に付着させた後乾燥することにより形成される層である (1) または (2) に記載のガス発生器、
- (4) ガス発生剤の燃焼室内面に自動発火剤層を有し、自動発火剤層の重量が少なくとも 4 mg であるガス発生器、

(5) 自動発火剤層がガス発生剤に接している (1) 乃至 (4) のいずれか 1 項に記載のガス発生器、

(6) 自動発火剤の発火温度が 150℃以上でガス発生剤の発火温度未満である

(1) 乃至 (5) のいずれか 1 項に記載のガス発生器、

(7) 自動発火剤の発火温度が 150～250℃である (1) 乃至 (5) のいずれか 1 項に記載のガス発生器、

に関する。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のガス発生器は、ガス発生剤の燃焼室の内面に、自動発火剤層を有する。具体的には、例えばガス発生剤と、該ガス発生剤を充填するカップ体と、スクイブと一体となり該スクイブを該カップ体内に封じ固定するホルダとを備えるガス発生器あって、該カップ体の内面に自動発火剤層が設けられている。ガス発生剤の燃焼室はカップ体の内側空間部分に相当する。この燃焼室は、ガス発生剤が完全に燃焼することまでは要せず、ガス発生剤が燃焼し始める室であればよい。自動発火剤層はガス発生剤燃焼室の内面であれば特に制限なく形成することができ、例えばカップ体の内面、具体的にはその内側底面または内側側面のいずれかに形成されていてもよく、また双方に形成されていてもよい。また、ホルダはスクイブと一体成形により製造されたものであってもよく、またホルダとスクイブを別に作成し、両者をカシメ等により一体化したものでもよい。なお、スクイブとは衝突信号によりガス発生剤を点火せしめる点火部材のことである。

【0010】

図1は本発明のガス発生器の1例を示したものである。1はホルダ、2はスクイブ、3はカップ体、4は自動発火剤層、5はガス発生剤である。この例では、自動発火剤層がカップ体の内側底面及び側面の双方に形成されている。また、ホルダはスクイブとは別に作成し、両者をカシメ等により一体化したものが使用されている。

【0011】

自動発火剤層は、一定温度になると自然発火する性質を有する薬剤の層で、ガス

発生剤に接している方が好ましい。一定温度とは、例えば150℃以上でガス発生剤の発火温度未満の温度、好ましくは150℃～250℃の範囲の温度である。発火温度は、クルップ式発火点試験器を用いて測定される。

【0012】

また、自動発火剤の重量は、少なくとも3mg、好ましくは少なくとも4mgであり、少なくとも5mgあれば十分であり、100mg以下が好ましく、より好ましくは50mg以下であり、さらに好ましくは20mg以下であり、実用的には5-10mg程度で十分である。この重量の測定は、自動発火剤を形成する前のカップ体重量と該組成物層を形成した後のカップ体重量との差、または該組成物層を形成した後のカップ体重量と該組成物層を除去した後のカップ体重量との差、から求められる。

【0013】

この自動発火剤層をガス発生剤の燃焼室内面に形成するには、例えば自動発火剤及び必要に応じ下記に例示するような添加物を溶剤又は溶媒に溶解又は懸濁させ、ついでカップ体の内面に付着させた後乾燥すればよい。具体的には、例えば該溶解液又は懸濁液をカップ体に滴下し、そのまま乾燥してもよく、また遠心塗布した後乾燥してもよい。また、該溶解液又は懸濁液をカップ体に注入後余分な液を吸引等の方法で除去した後乾燥してもよい。すなわち、カップ体の内面の全体または一部を該溶解液又は懸濁液で濡らした後乾燥すればよい。自動発火剤を溶剤又は溶媒に溶解又は懸濁させるときの濃度は2～40質量％に調整される。溶液濃度は好ましくは5～30質量％、さらに好ましくは10～20質量％に調整することが望ましい。

【0014】

自動発火剤層を設けるための自動発火剤としては、例えば無煙火薬、セルロイド等のニトロセルロースがあげられ、組成物として蔗糖、塩素酸カリウム、酸化マグネシウムからなるもの、更にはこれにシリコンやウレタンを添加したもの（特開平7-232989号公報参照）、デキストリン、塩素酸カリウム、酸化亜鉛、ブチルゴムからなるもの（同号公報参照）、3-ニトロ-1, 2, 4, -トリアゾール-5-オンのヒドラジン塩と酸化剤とを含む組成物（特表平8-50

8972号公報参照)、5-アミノテトラゾール、硝酸カリウム、三酸化モリブデンを含む組成物等であってもよい。これらの自動発火剤を懸濁液として使用する場合、その粒径は例えば50 μm 以下、さらに好ましくは20 μm 以下がよい。また、付着を良好にする為、発火性に実質的な影響を与えない範囲でバインダー等の添加剤を添加しても良い。

【0015】

自動発火剤の溶解液又は懸濁液を製造する為の溶剤又は溶媒としては、適度な揮発性を有するものが好ましく、例えばメタノール、エタノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、エチルメチルケトン、イソブチルメチルケトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキサノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル等の酢酸エステル類、乳酸エチル、DMF、ジエチルエーテル、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ジオキサン等のエーテル類があげられる。これらの溶剤又は溶媒は単独または2種以上混合して使用される。

【0016】

図1に示される具体例において、ガス発生剤5は、フィルター又は／及びクーラントを介することなく、カップ体3の内周に直接接触する状態にして充填されている。ここで、使用できるガス発生剤は、燃料成分、酸化剤成分、添加物等を含み、これら成分は良好な耐熱性を有することが望ましい。さらには酸素バランスを調整し、燃焼ガスをクリーンにすることが望ましい。燃料成分としては、5-アミノテトラゾール、硝酸グアニジン、ニトログアニジン、ペンタエリスリトールよりなる群から選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。酸化剤成分としては、硝酸ストロンチウム、硝酸アンモニウム、硝酸カリウム、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸カリウムよりなる群から選ばれる少なくとも1種以上が挙げられる。添加物としては、自己発火性触媒である三酸化モリブデンが挙げられる。また、ガス発生剤に添加しうる他の添加物としては、バインダーなどが挙げられ、バインダーとして、ヒドロキシエチルセルロース、酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、ニトロセルロース、微結晶性セルロース、カルボキシメチルセルロース、水溶性セルロースエーテル、ポリビニルアル

コール、グアガム、澱粉等の多糖誘導体、ポリアクリルアミド、ポリビニールピロリドン等の有機バインダー、二硫化モリブデン、酸性白土、タルク、ペントナイト、ケイソウ土カオリン、シリカ、アルミナ、合成ヒドロタルサイト等の無機バインダーが挙げられる。好適なガス発生剤は、燃料成分として5-アミノテトラゾールおよび硝酸グアニジン、酸化剤成分として硝酸ストロンチウム及び過塩素酸アンモニウム、自己発火性触媒として三酸化モリブデン、バインダーとしてグアガムを含有するガス発生剤である。より好適には、燃料成分として5-アミノテトラゾールを0～30質量%、硝酸グアニジンを10～45質量%、酸化剤成分として硝酸ストロンチウムを15～35質量%、過塩素酸アンモニウムを15～35質量%、バインダーを1～10質量%を含有するガス発生剤である。本発明で用いられるガス発生剤は、シートベルトプリテンショナー等に充填可能な形態にするため、例えば所望の形状の成形体にすることができる。この成形体の形状は特に限定されるものではなく、ガス発生剤に、(a) 燃料、(b) 酸化剤、(c) バインダー (d) 燃焼調節剤等の種類及び量に応じて、水又は有機溶媒を添加し均一に混合した後、混練し押出成形し載断して得られる円柱状または円筒状の成体形、打錠機等を用いて得られるペレット状の成形体にするすることができる。

【0017】

プレス成形を行う場合、まず、燃料成分、及び酸化剤に固結防止剤を添加し、それぞれ別々にV型混合機で混合した後に粉碎を行う。粉碎済み燃料成分、粉碎済み酸化剤、成形用助剤、燃焼調節剤を所定量計り取り、V型混合機で均一に混合した後、プレス成形機に投入後、熱処理を行う。得られた成形体はガス発生剤として用いる。

【0018】

押し出し成形を行う場合、同様に燃料成分、酸化剤を粉碎し、粉碎済み燃料成分、粉碎済み酸化剤、成形用助剤、燃焼調節剤を所定量計り取り、V型混合機で均一に混合する。この混合薬剤に外割りで8～25重量%の水又は有機溶媒を添加し、十分に混練することで粘性を有する湿薬にする。その後、真空混練押出成形機を用いて、所望の形状に押し出し成形し、適宜切断した後、熱処理を行う。

このようにして得られた押し出し成形体をガス発生剤組成物として用いる。

【0019】

【実施例】

実施例により、本発明をより詳細に説明する

実施例 1

【0020】

自動発火剤としてはニトロセルロースを使用した。ニトロセルロースを酢酸エチルに溶解させ、濃度が15質量%になるように調整を行った溶液をディスペンサーによりカップ体に直接注入した。このときカップ体を回転させることで内面全体に付着させ層を形成させた。これとは別に付着部分をカップ体の底部のみに層を形成させたものも作成した。このとき注入量を変えることで自動発火剤量を容易にコントロールすることができる。次にこれらを60℃に設定した乾燥器に投入し溶媒(剤)を揮発させ、カップ体に完全に付着させた。次にこれらの自動発火剤層を有したカップ体にガス発生剤を充填し、スクイブと一体となり該スクイブを該カップ体内に封じ固定するホルダとを備えるガス発生器を作成し試験を行った。

【0021】

このガス発生器の自動発火性を調べるため、図2に示したような装置を用いてボンファイア試験を行った。作成したガス発生器6を3.5ccポンプ7(ガス発生器を組み込むためのボンファイア試験用治具)に組み込みプロパンガスバーナー9の火口(φ60mm)から400mmの位置に固定し、バーナー9で加熱した。この時のバーナー9の火炎高さは600mmに調整した。3.5ccポンプ7のガス抜け穴径は、φ1.0mmを使用し、自動発火剤はニトロセルロースを使用し、5mg~46mgの自動発火剤層を有するカップ体を備えたガス発生器を使用した。ガス発生剤は燃料成分として5-アミノテトラゾール:7.2重量部および硝酸グアニジン:29.2重量部、酸化剤成分として硝酸ストロンチウム:29.8重量部及び過塩素酸アンモニウム:29.8重量部、バインダー:4.0重量部のガス発生剤組成物Aを使用し、ガス発生剤量は1800mgのサンプルを用いた。測定は、火炎を当て始めてから発音が確認された時の時間を測

定した。

【0022】

ボンファイア試験における測定結果を表1に示す。この表から明らかなように、自動発火剤層が少なくとも5mgあればガス発生器の作動時間を短縮できる。

【0023】

【表1】

表1

テストサンプル					
No.	ガス発生剤	ガス発生剤量	自動発火剤		自動発火剤量
1	ガス発生剤A	1800mg	無し		-
2	↑	↑	無し		-
3	↑	↑	ニトリル系塗布	内面全体	5.1mg
4	↑	↑	↑	底部のみ	5.7mg
5	↑	↑	↑	内面全体	14.9mg
6	↑	↑	↑	底部のみ	13.0mg
7	↑	↑	↑	内面全体	46.0mg
8	↑	↑	↑	底部のみ	30.4mg

【0024】

【発明の効果】

本発明によると、ガス発生剤の燃焼室内面に自動発火剤層を設けることにより、自動発火剤の使用量がmg単位という極めて少ない量でもガス発生器の作動時間を短縮できる。この結果、排ガスのクリーンさを損なうことなく、熱による脆弱化の前に作動する自動発火性機能を有した小型ガス発生器が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の1実施例の図である。

【図2】

ボンファイア試験器の模式図である。

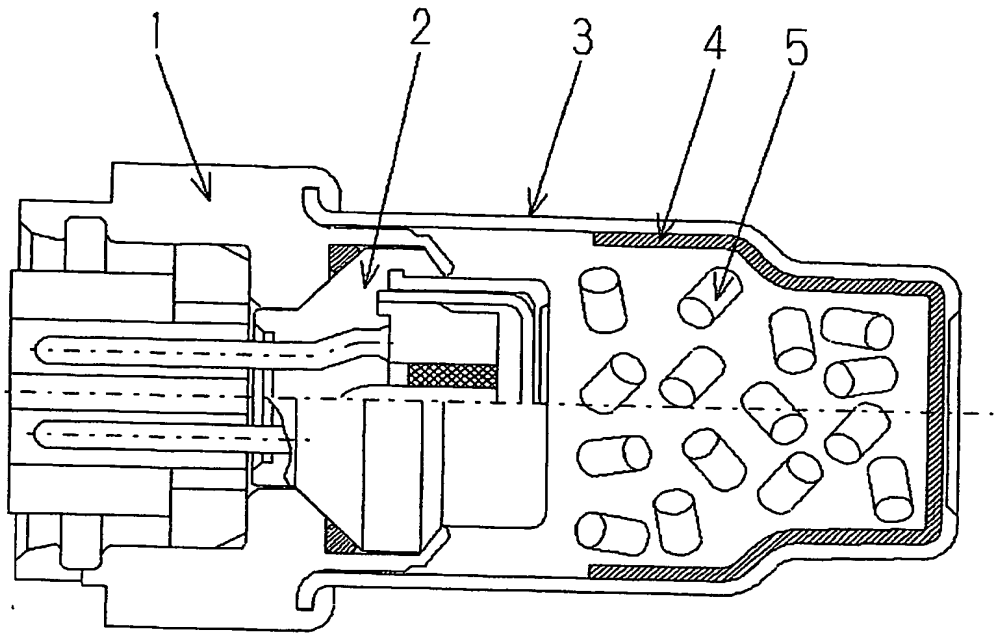
【符号の説明】

1. ホルダ
2. スクイブ
3. カップ体

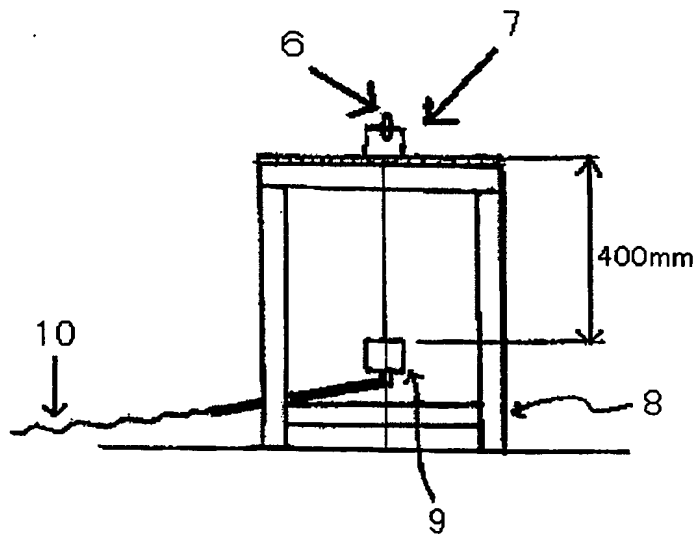
4. 自動発火剤層
5. ガス発生剤
6. ガス発生器
7. ポンプ（架台に固定）
8. 架台
9. ガスバーナー（架台に固定）
10. ガスホース

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 排ガスのクリーンさを損なうことなく、熱による脆弱化の前に作動する自動発火性機能を有したマイクロガスジェネレータの開発が望まれている。

【解決手段】 ガス発生剤と、該ガス発生剤を充填するカップ体と、スクイブと一体となり該スクイブを該カップ体内に封じ固定するホルダとを備えるガス発生器あつて、該カップ体の内面に自動発火剤層を有するガス発生器。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 5 2 8 3 5
受付番号	5 0 2 0 1 2 9 4 5 9 4
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 4 年 9 月 2 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成14年 8月30日

次頁無

【書類名】 手続補正書
【整理番号】 NKNB339
【提出日】 平成14年10月11日
【あて先】 特許庁長官殿
【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-252835

【補正をする者】

【識別番号】 000004086

【氏名又は名称】 日本化薬株式会社

【代表者】 中村 輝夫

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 発明者

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3903-39

【氏名】 児玉 了意

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3903-39

【氏名】 栗田 和昌

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市豊富町豊富 3903-39

【氏名】 池田 健治郎

【プルーフの要否】 要

特願 2002-252835

出願人履歴情報

識別番号

[000004086]

1. 変更年月日
[変更理由]

1990年 8月 9日

新規登録

住 所
氏 名

東京都千代田区富士見1丁目11番2号
日本化薬株式会社